

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-325954

(43)Date of publication of application : 22.11.2001

(51)Int.Cl.

H01M 4/32

C01G 53/04

H01M 4/52

H01M 4/62

H01M 10/30

(21)Application number : 2000-145601

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 17.05.2000

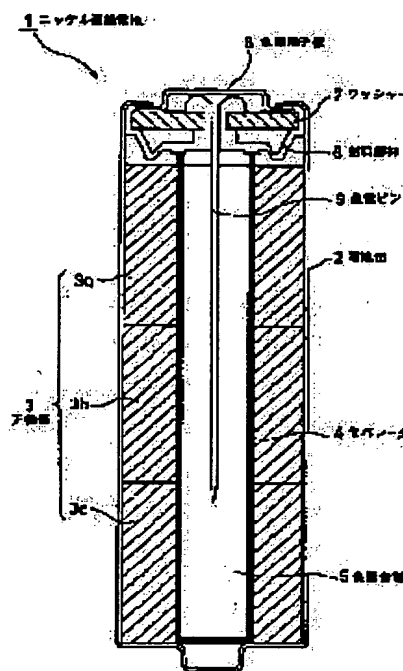
(72)Inventor : YAMAMOTO KENTA

(54) BETA TYPE NICKEL OXYHYDROXIDE AND ITS MANUFACTURING METHOD, POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND NICKEL- ZINC CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To control capacity degradation by preserving and to provide a nickel- zinc cell which has high capacity and good preserving characteristics.

SOLUTION: In the nickel-zinc cell 1 having a positive electrode part 3 with beta type nickel oxyhydroxide as a positive electrode active material, and a negative electrode synthetic 5 with zinc as a negative active material, the positive electrode active material is beta type nickel oxyhydroxide which is produced through the first process composing beta type nickel oxyhydroxide by oxidizing nickel hydroxide in alkaline solution phase containing oxidant like sodium hypochlorite, and the second process where beta type nickel oxyhydroxide produced after the first process is mixed with alkaline water solution containing at least one from lithium hydroxide, sodium hydroxide, and potassium hydroxide without oxidant, and alkali cation contained in the water solution is infiltrated into beta type nickel oxyhydroxide lattice by 2 to 5 weight %, or more desirably, 3 to 5 weight %.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-325954

(P2001-325954A)

(43) 公開日 平成13年11月22日 (2001. 11. 22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
H 0 1 M 4/32		H 0 1 M 4/32	4 G 0 4 8
C 0 1 G 53/04		C 0 1 G 53/04	5 H 0 2 8
H 0 1 M 4/52		H 0 1 M 4/52	5 H 0 5 0
4/62		4/62	C
10/30		10/30	Z
審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-145601(P2000-145601)

(22) 出願日 平成12年5月17日 (2000. 5. 17)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 山本 賢太

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100080883

弁理士 松隈 秀盛

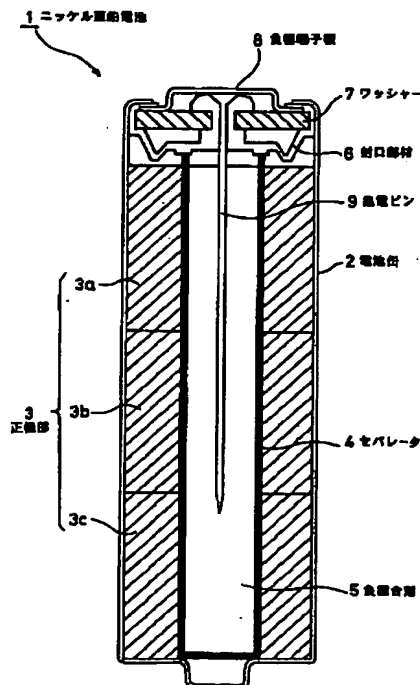
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびその製造方法、正極活物質、並びにニッケル亜鉛電池

(57) 【要約】

【課題】 保存による容量劣化を抑制し、高容量かつ保存特性に優れたニッケル亜鉛電池を提供する。

【解決手段】 ベータ型オキシ水酸化ニッケル (β -NiOOH) を正極活物質とする正極部3と、亜鉛を負極活物質とする負極合剤5とを有するニッケル亜鉛電池1において、正極活物質は、水酸化ニッケルを、次亜塩素酸ナトリウムなどの酸化剤を含むアルカリ液相中で酸化処理してベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する第1工程と、第1工程終了後に得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルを、酸化剤を含まない、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの少なくとも1種以上を含むアルカリ性水溶液と混合し、この水溶液中に含まれるアルカリカチオンを、ベータ型オキシ水酸化ニッケル格子内に2~5重量%、より好ましくは3~5重量%侵入させることを目的とする第2工程を経て得られた、ベータ型オキシ水酸化ニッケルである。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 その層間にアルカリカチオンを含有するベータ型オキシ水酸化ニッケル。

【請求項 2】 請求項 1 記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下のことを特徴とする。

(イ) アルカリカチオンは、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のうちのいずれか 1 種類、または、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のうちから選んだ 2 種類以上の組み合わせからなる。

【請求項 3】 請求項 1 記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下のことを特徴とする。

(イ) アルカリカチオンは、 K^+ からなる。

【請求項 4】 請求項 3 記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケル中のアルカリカチオンの含有量が、2～5 重量%である。

【請求項 5】 請求項 3 記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケル中のアルカリカチオンの含有量が、3～5 重量%である。

【請求項 6】 請求項 5 記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【請求項 7】 以下の工程を含むベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法。

(イ) 水酸化ニッケルを、次亜塩素酸ナトリウムを含むアルカリ液相中で酸化させ、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する第 1 の工程。

(ロ) 第 1 の工程で得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルを、アルカリ水溶液と混合し、その層間にアルカリカチオンを含有するベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する第 2 の工程。

【請求項 8】 請求項 7 記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、以下のことを特徴とする。

(イ) 水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【請求項 9】 請求項 7 記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、以下のことを特徴とする。

(イ) 水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

(ロ) 水酸化ニッケルは、タップ密度が $2.0 \sim 2.5 (\text{g}/\text{cm}^3)$ であり、バルク密度が $1.4 \sim 1.8 (\text{g}/\text{cm}^3)$ である。

【請求項 10】 請求項 9 記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、以下のことを特徴とする。

(イ) 第 2 の工程のアルカリ水溶液は、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのうちのいずれか 1 種類、または、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのうちから選んだ 2 種類以上の組み合わせからなる水溶液である。

【請求項 11】 請求項 9 記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、以下のことを特徴とする。

(イ) 第 2 の工程のアルカリ水溶液は、水酸化カリウムの水溶液である。

【請求項 12】 請求項 11 記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、以下のことを特徴とする。

(イ) 第 1 の工程で得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【請求項 13】 請求項 11 記載のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、以下のことを特徴とする。

(イ) 第 1 の工程で得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

(ロ) 第 1 の工程で得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルは、タップ密度が $2.2 \sim 2.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ であり、バルク密度が $1.6 \sim 2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ である。

【請求項 14】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルからなる正極活物質において、以下のことを特徴とする正極活物質。

(イ) 上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、その層間にアルカリカチオンを含有する。

【請求項 15】 請求項 14 記載の正極活物質は、以下のことを特徴とする。

(イ) アルカリカチオンは、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のうちのいずれか 1 種類、または、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のうちから選んだ 2 種類以上の組み合わせからなる。

【請求項 16】 請求項 14 記載の正極活物質は、以下のことを特徴とする。

(イ) アルカリカチオンは、 K^+ からなる。

【請求項 17】 請求項 16 記載の正極活物質は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケル中のアルカリカチオンの含有量が、2～5 重量%である。

【請求項 18】 請求項 16 記載の正極活物質は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケル中のアルカリカチオンの含有量が、3～5 重量%である。

【請求項 19】 請求項 18 記載の正極活物質は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【請求項 20】 正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にペレット成形した正極を外周部に、負極活物質である亜鉛と電解液および亜鉛と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とを少なくとも含むゲル状負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配した、インサイドアウト構造であるニッケル亜鉛電池において、以下のことを特徴とするニッケル亜鉛電池。

(イ) 上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、その層間にアルカリカチオンを含有する。

【請求項 21】 請求項 20 記載の正極活物質は、以下のことを特徴とする。

(イ) アルカリカチオンは、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のうちのいずれか 1 種類、または、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のうちから選んだ 2 種類以上の組み合わせからなる。

【請求項 22】 請求項 20 記載の正極活物質は、以下のことを特徴とする。

(イ) アルカリカチオンは、 K^+ からなる。

【請求項 23】 請求項 22 記載の正極活物質は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケル中のアルカリカチオンの含有量が、2～5 重量%である。

【請求項 24】 請求項 22 記載の正極活物質は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケル中のアルカリカチオンの含有量が、3～5 重量%である。

【請求項 25】 請求項 24 記載の正極活物質は、以下のことを特徴とする。

(イ) ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびその製造方法に関する。また、本発明は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルからなる正極活物質に関する。また、本発明は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを正極活物質とする正極と、亜鉛を負極活物質とする負極とを有するニッケル亜鉛電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、小型の携帯用電子機器、とりわけ、携帯用ゲーム機、デジタルカメラの普及は非常にめざましい、今後もますますその普及が予想され、それに伴って、電源となる電池の需要も急速に拡大すると考えられる。こうした電子機器は一般に作動電圧が高く、かつ大電流を必要とするため、その電源としては重負荷での放電特性に優れていなければならない。

【0003】この要求を満たす電池の中で最も普及しているのは、二酸化マンガン正極、亜鉛を負極に使用し、電解液に高濃度アルカリ水溶液を使用したアルカリマンガン電池である。この電池は二酸化マンガン、亜鉛ともに安価であり、また、単位重量当たりのエネルギー密度が高いことから、小型携帯用電子機器用の電源をはじめ、幅広く用いられている。

【0004】このような小型携帯用機器での使用を鑑み、アルカリマンガン電池は更なる重負荷放電特性の向上を目指すべく、電池材料からその電池構成に至るまで、現在までに数多くの改良がなされてきた、しかしながらこの電池系は、正極活物質である二酸化マンガンの放電が均一固相反応であるために、放電によって電圧が徐々に低下し、右下がりの放電曲線を描くため、上述したような、高電圧、大電流を必要とする小型携帯用電子機器においては、こういったアルカリマンガン電池の放

電挙動では基本的に僅かしか許容できず、機器の使用可能時間は、様々な改良がなされた現在においてもごく僅かではない。加えて、小型携帯用電子機器は、いずれもその市場投入初期は比較的高電圧、大電流で作動する傾向があり、今後そういった新規の機器にも対応可能な、より重負荷特性に優れた電池が必要不可欠である。

【0005】このような要求を満たす電池として、ニッケル亜鉛電池が従来より提案されてきた。この電池は、正極にオキシ水酸化ニッケル、負極に亜鉛を使用した電池であり、アルカリマンガン電池よりも作動電圧の高い、重負荷特性に優れた電池である。

【0006】オキシ水酸化ニッケルには、高密度型のベータ型オキシ水酸化ニッケル ($\beta\text{-NiOOH}$, 理論密度: 4.68 g/cm^3) と、低密度型のガンマ型オキシ水酸化ニッケル ($\gamma\text{-NiOOH}$, 理論密度: 3.79 g/cm^3) の二種類あり、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、保存劣化がガンマ型よりも著しい。それゆえ、ニッケル亜鉛電池にオキシ水酸化ニッケルを使用する場合は、例えば特開平 10-214621 号公報などのように、保存劣化の小さい、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルを使用する方法が従来より提案されてきた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述のようにガンマ型オキシ水酸化ニッケルはベータ型オキシ水酸化ニッケルより密度が低く、これを用いて構成する電池は、確かにアルカリマンガン電池と比較して高い作動電位が得られるものの、放電容量は小さくなってしまいうという難点がある。

【0008】そこで本発明は、従来、保存劣化が大きいとされてきたベータ型オキシ水酸化ニッケルに、後に記載する処理を施すことによってその自己放電特性を改善し、より高容量かつ、保存特性に優れたニッケル亜鉛電池を供給することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、その層間にアルカリカチオンを含有するものである。上述のアルカリカチオンは、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のうちのいずれか 1 種類、または、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のうちから選んだ 2 種類以上の組み合わせからなる。または上述のアルカリカチオンは、 K^+ からなる。上述のベータ型オキシ水酸化ニッケル中のアルカリカチオンの含有量は、2～5 重量%である。または上述のベータ型オキシ水酸化ニッケル中のアルカリカチオンの含有量は、3～5 重量%である。上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【0010】本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルの製造方法は、以下の工程を含む。すなわち、(イ) 水酸化ニッケルを、次亜塩素酸ナトリウムを含むアルカリ液相中で酸化させ、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成

する第1の工程、(ロ)第1の工程で得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルを、アルカリ水溶液と混合し、その層間にアルカリカチオンを含有するベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する第2の工程である。上述の水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。または上述の水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状であり、タップ密度が $2.0 \sim 2.5 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ であり、バルク密度が $1.4 \sim 1.8 \text{ (g/cm}^3\text{)}$ である。

【0011】上述の第2の工程のアルカリ水溶液は、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのうちのいずれか1種類、または、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのうちから選んだ2種類以上の組み合わせからなる水溶液である。または上述の第2の工程のアルカリ水溶液は、水酸化カリウムの水溶液である。上述の第1の工程で得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。または上述の第1の工程で得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状であり、タップ密度が $2.2 \sim 2.7 \text{ g/cm}^3$ であり、バルク密度が $1.6 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ である。

【0012】本発明の正極活物質は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルからなる正極活物質において、上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルが、その層間にアルカリカチオンを含有するものである。上述のアルカリカチオンは、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のうちのいずれか1種類、または、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のうちから選んだ2種類以上の組み合わせからなる。または上述のアルカリカチオンは、 K^+ からなる。上述のベータ型オキシ水酸化ニッケル中のアルカリカチオンの含有量は、 $2 \sim 5$ 重量%である。または上述のベータ型オキシ水酸化ニッケル中のアルカリカチオンの含有量は、 $3 \sim 5$ 重量%である。上述のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【0013】本発明のニッケル亜鉛電池は、正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にペレット成形した正極を外周部に、負極活物質である亜鉛と電解液および亜鉛と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とを少なくとも含むゲル状負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配した、インサイドアウト構造であるニッケル亜鉛電池において、上記ベータ型オキシ水酸化ニッケルが、その層間にアルカリカチオンを含有するものである。上述のアルカリカチオンは、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のうちのいずれか1種類、または、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のうちから選んだ2種類以上の組み合わせからなる。または上述のアルカリカチオンは、 K^+ からなる。上述のベータ型オキシ水酸化ニッケル中のアルカリカチオンの含有量は、 $2 \sim 5$ 重量%である。または上述のベータ型オキシ水酸化ニッケル中のアルカリカチオンの含有量は、 $3 \sim 5$ 重量%である。上述のベータ型オ

キシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。

【0014】本発明のベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびその製造方法、正極活物質、並びにニッケル亜鉛電池によれば、その層間にアルカリカチオンを含有するベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いることにより、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの層間に、時間の経過と共に次第に電解液中のアルカリカチオンが侵入し、このアルカリカチオンがベータ型オキシ水酸化ニッケル格子内で固定されるのを防止できる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、ベータ型オキシ水酸化ニッケルおよびその製造方法、正極活物質、並びにニッケル亜鉛電池に係る発明の実施の形態について説明する。図1は本実施の形態にかかるニッケル亜鉛電池の一構成例を示す縦断面図である。すなわち、このニッケル亜鉛電池は、ベータ型オキシ水酸化ニッケル($\beta\text{-NiOOH}$)を正極活物質とする正極と、亜鉛を負極活物質とする負極とを有する電池である。

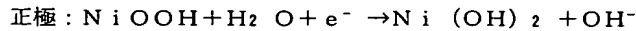
【0016】具体的には、このニッケル亜鉛電池1は、電池缶2と、正極部3と、セパレータ4と、負極合剤5と、封口部材6と、ワッシャー7と、負極端子板8と、集電ピン9とをそなえる。ここで、電池缶2は、例えば鉄にニッケルめっきが施されており、電池の外部正極端子となる。

【0017】正極部3は、中空円筒状をしており、ベータ型オキシ水酸化ニッケルと、導電剤である黒鉛粉末と、電解液である水酸化カリウム水溶液とからなる正極合剤を中空円筒状に成形した正極ペレット3a、3b、3cが電池缶2の内部に積層されている。セパレータ4は、中空円筒状をしており、正極部3の内側に配される。

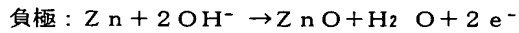
【0018】負極合剤5は、負極活物質となる粒状亜鉛と、水酸化カリウム水溶液を使用した電解液と、負極合剤5をゲル状として粒状亜鉛と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とからなる。そして、正極部3と、負極合剤5が充填されたセパレータ4とが内部に収納された電池缶2の開閉部は、封口部材6がこの開口部を封閉するために嵌合されている。封口部材6はプラスチック材からなり、更に封口部材6を覆うようにワッシャー7と負極端子板8とが取り付けられている。

【0019】更に、上記ワッシャー7が取り付けられた封口部材6の貫通孔には、上方から黄銅製の集電ピン9が圧入されている。これにより、負極の集電は、負極端子板8に溶接された釘状の集電ピン9が封口部材6の中央部に形成された貫通孔に圧入されて、負極合剤に達することで確保されている。また、正極の集電は、正極部3と電池缶2とが接続されることで確保される。そして、電池缶2の外周面は、図示しない外装ラベルによって覆われており、電池缶2の下部に正極端子が位置している。

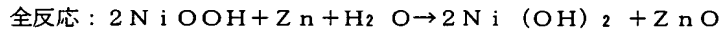
【0020】この電池における正極反応、負極反応、全反応および理論起動力は以下の通りである。



$$E_0 = 0.49 \text{ V}$$



$$E_0 = -1.25 \text{ V}$$



$$\text{理論起動力: } E_0 = 1.74 \text{ V}$$

このように放電反応によって、オキシ水酸化ニッケルと亜鉛から、水酸化ニッケルと酸化亜鉛が生成する。

【0021】正極活物質にオキシ水酸化ニッケルを使用した電池における、電池容量の保存劣化の原因の一つに、保存に伴う電解液の希薄化が挙げられる。これは、ヨウ化カドミウム型の結晶構造を持つ層状化合物であるオキシ水酸化ニッケルの層間に、時間の経過と共に次第に電解液中のアルカリカチオンが侵入し、このアルカリカチオンがオキシ水酸化ニッケル格子内で固定されることによって引き起こされる。

【0022】一般に、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルの方が、ベータ型オキシ水酸化ニッケルよりも保存特性に優れているとされるのはこのためで、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルはその層間に予めアルカリカチオンを含んでおり、保存による電解液の希薄化は起こらない。これに対し、従来のベータ型オキシ水酸化ニッケルは層間にアルカリカチオンをほとんど含んでおらず、電池内で電解液中のアルカリカチオンを吸収して、上述したような電解液の希薄化を生じる。

【0023】そこで著者は、水酸化ニッケルを適当な酸化剤、例えば次亜塩素酸ナトリウムを含むアルカリ液相中で酸化させる方法（化学酸化法）により、一旦ベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成した後、このベータ型オキシ水酸化ニッケルを、酸化剤を含まない、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのうちのいずれか1種類、または、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのうちから選んだ2種類以上の組み合わせからなる水溶液と混合し、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの層間に、予めアルカリカチオンを侵入させることにより、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの特徴である高密度性を保ったまま、従来よりも保存特性に優れたベータ型オキシ水酸化ニッケルが得られることを見出した。

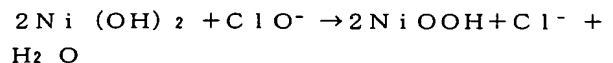
【0024】すなわち、正極活物質は、水酸化ニッケルを、次亜塩素酸ナトリウムなどの酸化剤を含むアルカリ液相中で酸化処理してベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成する第1工程と、第1工程終了後に得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルを、酸化剤を含まないアルカリ性水溶液と混合し、これらアルカリカチオンを、ベータ型オキシ水酸化ニッケル格子内に侵入させることを目的とする第2工程を経て得られた、ベータ型オキシ水酸化ニッケルであることを特徴とする。

【0025】ここで、第1の工程について説明する。正

極活物質であるオキシ水酸化ニッケルは、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池などの二次電池の活物質として用いられ、優れた放電性能を示すことは周知の事実である。オキシ水酸化ニッケルにはベータ型、ガンマ型の二種類があり、通常、これらは水酸化ニッケルを電解酸化すること（電解酸化法）によって容易に得られるが、このようにして合成したオキシ水酸化ニッケル、中でもベータ型オキシ水酸化ニッケルは自己放電が大きく、またそれに伴って酸素ガスを発生するため、電池の保存特性および耐漏液特性上、好ましくない。従って、一次電池用の活物質に使用するには自己放電の低減が必須となるが、その解決策として従来は、オキシ水酸化ニッケルの中でも自己放電の少ない、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルが使用されてきた。

【0026】オキシ水酸化ニッケルの自己放電、およびそれに伴う酸素発生は、その結晶中に含まれる、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} といったイオンが、電池内で分解して起こると考えられている。これらの物質は水酸化ニッケルの製造過程で結晶内に残存してしまいう不純物があるが、これらの物質を低減することで、オキシ水酸化ニッケルの自己放電特性が改善されると考えられる。

【0027】著者らは、水酸化ニッケルを適当な酸化剤、例えば次亜塩素酸ナトリウムと、適当なアルカリ種、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムとを含む液相中で酸化させる方法（化学酸化法）によりオキシ水酸化ニッケルを合成すると、その過程において、ベータ型、ガンマ型に関わらず、上述した不純物イオンが合成液相中に流出して結晶内からある程度除去され、その結果、従来よりも自己放電の少ない、1次電池用の活物質により適したオキシ水酸化ニッケルが得られることをすでに見いだした。ちなみに、この時の酸化反応は以下の通りである。



【0028】この時、液相中のpHにより、生成するオキシ水酸化ニッケルが異なる。すなわち、pHがある値以下では高密度のベータ型オキシ水酸化ニッケル（理論密度： 4.68 g/cm^3 ）が、それより上の領域では低密度のガンマ型オキシ水酸化ニッケル（理論密度： 3.79 g/cm^3 ）が生成する。本実施の形態では、より大きな電池容量を得るために、正極活物質であるオキシ水酸化ニッケルは、上記化学酸化法によって得られたオキシ水酸化ニッケルの中でも、高密度のベータ型を

使用するのが望ましい。

【0029】更に、出発原料となる水酸化ニッケルは、粒子個々の形状が略球状である、高密度水酸化ニッケルと呼ばれるものを用いることが好ましい。通常の水酸化ニッケルは非球状で、Tap密度 $1.4 \sim 1.8$ (g/cm^3)、Bulk密度 $1.0 \sim 1.4$ (g/cm^3)なのに対し、上述の高密度水酸化ニッケルと呼ばれるものは粒子が略球状であり、Tap密度 $2.0 \sim 2.6$ (g/cm^3)、Bulk密度 $1.4 \sim 1.8$ (g/cm^3)と、通常品に比べ高密度である。上記の方法によってベータ型オキシ水酸化ニッケルを得る場合、出発原料が高密度水酸化ニッケルであると、よりTap密度、Bulk密度の高いオキシ水酸化ニッケルが得られ、電池の高容量化に好都合である。

【0030】なお、タップ (Tap) 密度とバルク (Bulk) 密度 (「かさ密度」ともいう) の測定方法はつぎの通りである。すなわち、対象となる粉末を特定の容器に自然落下充填し、この時の質量をA (g)、体積をB (cm^3)、容器を持ち上げて容器の底を机などに200回軽くぶつけた (タッピング) 後の体積をC (cm^3) とすると以下の式で定義される。

バルク (Bulk) 密度 $= A/B$ (g/cm^3)

タップ (Tap) 密度 $= A/C$ (g/cm^3)

【0031】つぎに、第2の工程について説明する。図2は、上述の第1の工程により得られた略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル (A) と、従来の製造方法により得られた非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル

(B) を示す図である。ここで、図2Aおよび図2Bにおいて、それぞれ上段は第1の工程により得られたベータ型オキシ水酸化ニッケル、および従来のベータ型オキシ水酸化ニッケルの電子顕微鏡写真を示すものであり、またそれぞれ下段は上段の写真の粒子の外形をわかりやすいように示したものである。

【0032】図2Aからわかるように、第1の工程により得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。すなわち、ほとんどの粒子の表面は角が取れ比較的滑らかである。一部の粒子の形状は若干細長いものや若干扁平に近いものもあるが全体としては略球状を呈している。

【0033】これに対して、図2Bからわかるように、従来のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、非球状である。すなわち、その形状は、大きな固まりを砕いて粉々にしたような形状であり、それぞれの粒子が角張っており、全体の形状も平板に近いもの、細長いもの、立方体に近いものなど様々である。

【0034】図3は、第1の工程により得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒度分布の一例を示す図である。第1の工程により得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下の平均粒径と粒度分布の範囲内にあることが望ましい。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケ

ルの平均粒径は、 $19 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲内にあることが望ましい。平均粒径が $19 \mu\text{m}$ より小さいか、 $40 \mu\text{m}$ よりも大きくなると、電池製造が困難となるからである。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒度分布は、 $5 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲内にあることが望ましい。

【0035】また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの平均粒径は、 $19 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、粒度分布が $5 \sim 70 \mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに望ましい。なお、粒度分布の最小値はふるい下5%の値であり、粒度分布の最大値はふるい下95%の値である。

【0036】第1の工程により得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ (Tap) 密度とバルク (Bulk) 密度はつぎの範囲内にあることが望ましい。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ (Tap) 密度は $2.2 \sim 2.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ の範囲にあることが望ましい。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのバルク (Bulk) 密度は $1.6 \sim 2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$ の範囲にあることが望ましい。

【0037】タップ密度およびバルク密度がこれらの範囲の下限值よりも小さいと、放電容量を大きくすることが困難になるからである。また、タップ密度およびバルク密度がこれらの範囲の上限値よりも大きなベータ型オキシ水酸化ニッケルは製造することが困難だからである。

【0038】第2の工程で使用するアルカリ水溶液は、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのうちのいずれか1種類、または、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムのうちから選んだ2種類以上の組み合わせからなる水溶液である。なお、アルカリの形態は上述したものに限定されるわけではない。

【0039】第2の工程において、ベータ型オキシ水酸化ニッケル格子内に侵入させるアルカリカチオンは、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のうちのいずれか1種類、または、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ のうちから選んだ2種類以上の組み合わせ等からなる。

【0040】第2の工程を経て生成したベータ型オキシ水酸化ニッケル中のアルカリカチオンの組成は、2～5重量%とすることが好ましく、更には3～5重量%とすることがより好ましい。2重量%よりも小さいと、層間に取り込まれたアルカリカチオンの量が不足であり、この製造工程本来の目的である、保存特性の改善がほとんど見られない。また、オートクレーブなどの装置を用いて、より高い圧力で第2工程を行うと、より多くのアルカリカチオンが侵入可能であるが、5重量%を超えるとベータ型オキシ水酸化ニッケルから、密度の低いガンマ型オキシ水酸化ニッケルへと変化してしまい、正極活物質の高密度性が失われてしまうためである。例として、第2工程において水酸化カリウムを使用した時の、工程終了後のベータ型オキシ水酸化ニッケル中のカリウムの組成と粉末X線回折図形の関係を図4に示す。

【0041】図4のAおよびBにおけるX線回折パターンは、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのパターンである。したがって、カリウムイオンの含有量が5重量%以下では、オキシ水酸化ニッケルはベータ型を維持していることがわかる。また、図4のCおよびDにおけるX線回折パターンは、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルのパターンである。したがって、カリウムイオンの含有量が6重量%以上では、ベータ型オキシ水酸化ニッケルはガンマ型オキシ水酸化ニッケルに変化することがわかる。

【0042】なお、上述の発明の実施の形態では、正極活物質としてその形状が略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルについて説明したが、このベータ型オキシ水酸化ニッケルはその形状が略球状のものに限定されるわけではなく、その他いかなる形状の場合においても、本発明が適用できることはもちろんである。また、上述の発明の実施の形態では、一次電池であるニッケル亜鉛電池について説明したが、この一次電池に限定されるわけではなく、このほか二次電池であるニッケル亜鉛電池についても、本発明が適用できることはもちろんである。

【0043】また、上述の発明の実施の形態では、円筒形のニッケル亜鉛電池について説明したが、この円筒形電池に限定されるわけではなく、このほか扁平形など他の形状のニッケル亜鉛電池についても、本発明が適用できることはもちろんである。また、本発明は上述の実施の形態に限らず本発明の要旨を逸脱することなくその他種々の構成を採り得ることはもちろんである。

【0044】

*

試料名	ベータ型オキシ水酸化ニッケル中のカリウム組成 (重量%)	合成条件			
		KOH濃度 (重量%)	温度 (℃)	時間 (hr)	圧力 (Mpa)
実施例1	0.0	40	約40~50	0	常圧
実施例2	0.5			約10	
実施例3	1.0			約20	
実施例4	1.5			約30	
実施例5	2.0			約40	
実施例6	2.5		約50~60	約50	約0.3~0.5
実施例7	3.0			約60	
実施例8	3.5			約30	
実施例9	4.0			約30	
実施例10	4.5			約50	約0.7~0.9
実施例11	5.0			約60	

【0049】ここで、圧力を加える必要があるときは、オートクレーブ中で反応を行った。また、合成前のベータ型オキシ水酸化ニッケルと水酸化カリウム（40重量%）の重量比は1：5にした。また、反応後は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの分離、洗浄を行った。

【0050】なお、水酸化カリウムの濃度は30~45

*【実施例】つぎに、本発明の具体的な実施例について説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではないことはもちろんである。

【0045】（実施例1~11）本発明における実施例として、第2の工程に水酸化カリウム水溶液を用いた場合について、以下に記述する。まず第1工程として、出発原料である水酸化ニッケル（形状：略球状、タップ密度：2.3 g/cm³、バルク密度：1.8 g/cm³）を、次亜塩素酸ナトリウムを含むアルカリ液相中で酸化させ、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成した。

【0046】つぎに第2工程として、第1工程で得られたベータ型オキシ水酸化ニッケル（形状：略球状、タップ密度：2.5 g/cm³、バルク密度：2.0 g/cm³、平均粒径：20 μm、粒度分布：5~70 μm）を、水酸化カリウム水溶液と混合し、水酸化カリウム水溶液の濃度、混合温度、混合時間、混合圧力等を調整して、これらの工程終了後に得られるベータ型オキシ水酸化ニッケル中のカリウム組成が、0.5~5重量%となるように作製した。

【0047】第1工程後に得られたベータ型オキシ水酸化ニッケル、および、第1、第2工程を経て得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルについての、合成条件は表1に示すとおりである。

【0048】

【表1】

重量%の範囲にあることが望ましい。30重量%よりも小さいと反応を完結させるのが困難になるからであり、45重量%よりも大きいものは工業的に入手が困難となるからである。

【0051】また、合成前のベータ型オキシ水酸化ニッケルと水酸化カリウムの重量比は、水酸化カリウムの濃

度が40重量%のときを例にとると、ベータ型オキシ水酸化ニッケル1に対して、水酸化カリウムが3～10の範囲にあることが望ましい。3より小さいと反応を完結させるのが困難になるからであり、10よりも大きくなると反応後のベータ型オキシ水酸化ニッケルの分離、洗浄が困難となるからである。

【0052】また、表1からわかるように、反応温度は、40～60℃の範囲内にあることが望ましい。また、反応時間は約10～60時間の範囲内にあることが望ましい。また、反応圧力は常圧～0.9Mpaの範囲

【0053】なお、第2工程で得られた、層間にアルカリカチオンを含有するベータ型オキシ水酸化ニッケルの形状は、第2工程の出発原料、すなわち第1工程で得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルの形状とほぼ同じであった。すなわち、第2工程で得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルの形状は、図2Aで説明したような、略*

*球状であった。

【0054】また、第2工程で得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルの、平均粒径、粒度分布、バルク密度、およびタップ密度は、第1工程で得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルの、平均粒径、粒度分布、バルク密度、およびタップ密度とそれぞれほぼ同じであった。

【0055】つぎに、第1工程後に得られたベータ型オキシ水酸化ニッケル、および、第1、第2工程を経て得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルと、黒鉛粉末（平均粒径：6μm、粒度分布：1～25μm、灰分0.3重量%以下の高純度粉末黒鉛）と、水酸化カリウム水溶液（40重量%）とを、表2に示す組成でそれぞれ十分混合して正極合剤とし、この正極合剤を同条件で加圧し、中空円筒状に成形することにより正極部を作製した。そして、この正極部を電池缶の内側に挿入した。

【0056】

【表2】

試料名	重量組成 (%)			ベータ型オキシ水酸化ニッケル中のカリウムの重量組成 (%)	正極合剤充填量 (g/電池一本)
	ベータ型オキシ水酸化ニッケル	黒鉛	水酸化カリウム水溶液		
実施例1	85	8	7	0.0	10
実施例2				0.5	
実施例3				1.0	
実施例4				1.5	
実施例5				2.0	
実施例6				2.5	
実施例7				3.0	
実施例8				3.5	
実施例9				4.0	
実施例10				4.5	
実施例11				5.0	

【0057】つぎに、この正極部の内側に、不織布からなるセパレータ（親水処理したポリオレフィン系セパレータ）を挿入し、セパレータ電解液を注入後、負極活物質である亜鉛と電解液および亜鉛と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とを少なくとも含むゲル状負極合剤を充填した。最後に、電池缶の開口部を、スプリングと集合ピンとが取り付けられた封口部材により封口して、インサイドアウト構造である単三形のニッケル亜鉛電池（アルカリ電池）を作製し、それらの電池を実施例1～11とした。

【0058】ここで、実施例1には第1工程のみの処理により作製したベータ型オキシ水酸化ニッケル、実施例2～11には第1、第2工程の処理により作製したベータ型オキシ水酸化ニッケルをそれぞれ用いた。また、表

2においては、正極部を構成する各物質の組成（重量%）、ベータ型オキシ水酸化ニッケル中のカリウム組成（重量%）、および電池1本当たりの正極合剤の充填量（g）を表わす。なお、ベータ型オキシ水酸化ニッケル中のカリウム組成（重量%）は、原子吸光分析法により定量分析した。

【0059】以上のようにして作製された実施例1～11の電池について、60℃で20日間保存した後、100mW、500mW、1000mW、1500mWの定電力で、電池電圧が1.0Vになるまで放電を行った。実施例1～11の電池について、保存前と保存後の放電容量を表3、表4および図5に示す。

【0060】

【表3】

試料名	ベータ型オキシ水酸化 ニッケル中のカリウム の重量組成 (%)	放電容量 (mWh)			
		100mW 放電	500mW 放電	1000mW 放電	1500mW 放電
実施例 1	0. 0	3120	2020	1445	1280
実施例 2	0. 5	3120	2025	1440	1275
実施例 3	1. 0	3120	2020	1450	1285
実施例 4	1. 5	3120	2015	1445	1285
実施例 5	2. 0	3120	2020	1450	1280
実施例 6	2. 5	3115	2025	1445	1280
実施例 7	3. 0	3125	2020	1445	1280
実施例 8	3. 5	3120	2015	1440	1275
実施例 9	4. 0	3115	2025	1450	1280
実施例 10	4. 5	3125	2020	1445	1280
実施例 11	5. 0	3120	2020	1445	1280

【0061】

【表 4】

試料名	ベータ型オキシ水酸化 ニッケル中のカリウム の重量組成 (%)	放電容量 (mWh)			
		100mW 放電	500mW 放電	1000mW 放電	1500mW 放電
実施例 1	0. 0	2340	1210	795	665
実施例 2	0. 5	2340	1230	810	680
実施例 3	1. 0	2370	1250	825	690
実施例 4	1. 5	2375	1255	840	705
実施例 5	2. 0	2530	1415	940	795
実施例 6	2. 5	2620	1555	1070	870
実施例 7	3. 0	2750	1720	1200	1025
実施例 8	3. 5	2755	1740	1215	1040
実施例 9	4. 0	2780	1760	1230	1060
実施例 10	4. 5	2790	1780	1230	1075
実施例 11	5. 0	2810	1785	1245	1090

【0062】表3および図5から、保存前の電池の放電容量は、100mW、500mW、1000mW、1500mWの各ケースにおいて、実施例1～11いずれの電池についてもほぼ同値であった。

【0063】表3、表4および図5から、酸化処理を行う第1工程のみから得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルを使用した実施例1と比較して、実施例5、つまり、第2工程を行うことによって、ベータ型オキシ水酸化ニッケル中のカリウム組成が2重量%としたものを境として、それ以上のカリウム組成では、保存後の容量劣化が小さくなっており、実施例7～11のように3重量%以上とするとより効果的であることが分かる。ベータ型オキシ水酸化ニッケル中のカリウム組成が2重量%より小さいと、電池の保存特性にほとんど改良効果が見られないが、これは第2工程によって、ベータ型オキシ水

酸化ニッケルの層間に侵入したカリウムイオンが不十分であるために、保存時に電解液中のカリウムイオンがベータ型オキシ水酸化ニッケル中に取り込まれ、電解液濃度が希薄化したためであると考えられる。

【0064】なお、本実施例では第2工程に水酸化カリウム水溶液を使用した場合についてのみ述べたが、その他、水酸化リチウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液を用いた場合についても同様の結果であった。またこの結果から、これらアルカリ性水溶液を混合して用いた場合、並びに、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの格子内に2種類以上のアルカリカチオンが混在しても、同様の結果が得られると考えられる。

【0065】このように、本発明に係るニッケル亜鉛電池において、正極活物質として使用するベータ型オキシ水酸化ニッケルには、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの

層間にアルカリ種を侵入させることを目的とする工程により、工程終了後のアルカリ種の組成を2～5重量%、より好ましくは3～5重量%とすることが好ましいことが分かる。

【0066】以上のことから、本実施例によれば、従来のニッケル亜鉛電池において弱点とされていた保存特性を大幅に改善するものであり、かつ、より高容量なニッケル亜鉛電池の供給が可能となる。

【0067】

【発明の効果】本発明は、以下に記載されるような効果を奏する。以上説明したように、本発明における工程を経て作製したベータ型オキシ水酸化ニッケルを使用することにより、従来よりも高容量かつ保存特性に優れたニッケル亜鉛電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本実施の形態にかかるニッケル亜鉛電池の一構成例を示す縦断面図である。

【図2】本実施の形態にかかる正極活物質の製造方法における第1の工程により得られた略球状のベータ型オキ

シ水酸化ニッケル(A)と、従来の製造方法により得られた非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル(B)を示す図である。

【図3】本実施の形態にかかる正極活物質の製造方法における、第1の工程により得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒度分布の一例を示す図である。

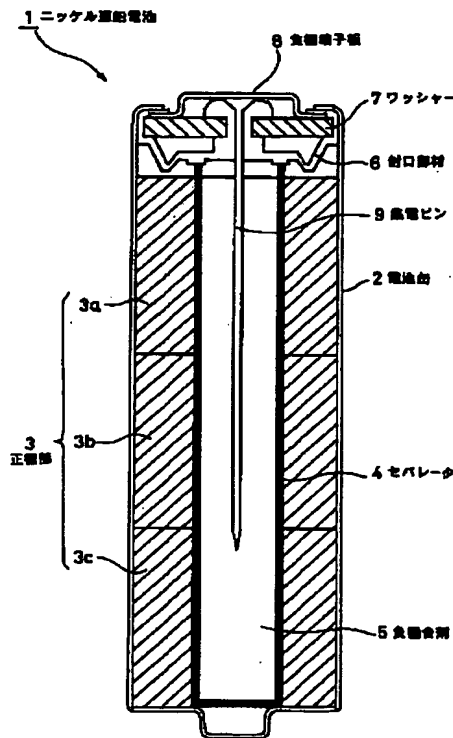
【図4】本実施の形態にかかる正極活物質の製造方法における、第2の工程において水酸化カリウムを使用したときの、工程終了後のベータ型オキシ水酸化ニッケル中のカリウムの組成と粉末X線回折図形との関係を示すものである。

【図5】100mW、500mW、1000mW、1500mWの電力で1.0Vまで放電した時の、放電負荷と放電容量の関係を示す図である。

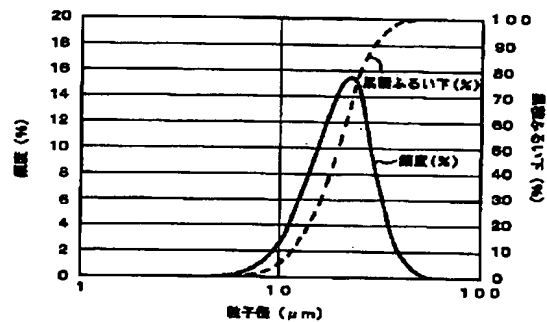
【符号の説明】

1……ニッケル亜鉛電池、2……電池缶、3……正極部、4……セパレータ、5……負極合剤、6……封口部材、7……ワッシャー、8……負極端子板、9……集電ピン

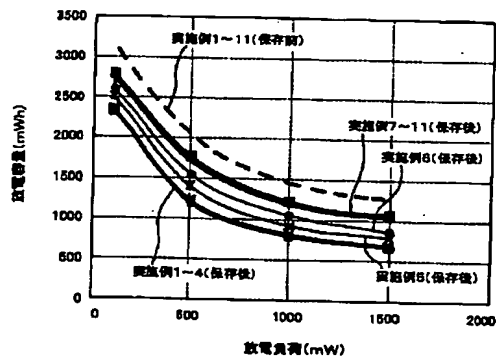
【図1】



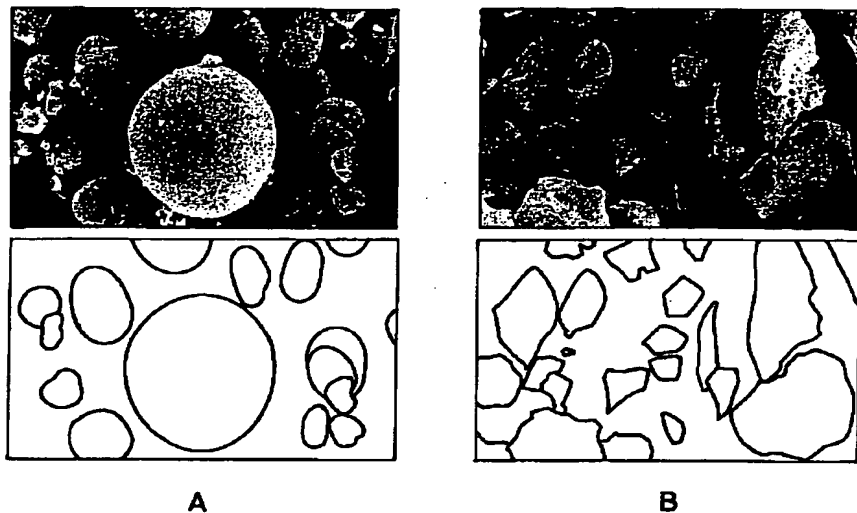
【図3】



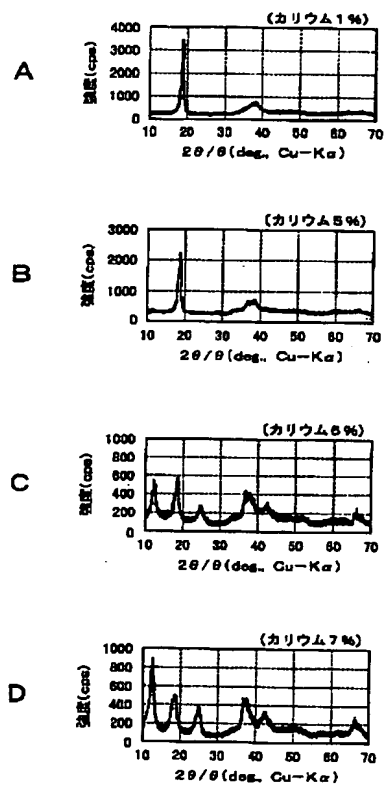
【図5】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

F ターム(参考) 4G048 AA04 AB02 AC06 AD04 AD06
AE05
5H028 AA01 AA05 BB10 BB15 EE02
EE05 HH01
5H050 AA08 AA09 BA04 CA03 CB13
DA09 EA11 FA17 FA18 GA15
GA27 HA01 HA08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.